

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-25976

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/65	NEU			
18/10	NFT			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-170432

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 青木 正昭

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 神山 雅行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 長田 智博

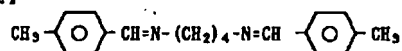
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 潜在性硬化剤を含有するイソシアネート組成物の硬化方法

(57) 【要約】

【構成】



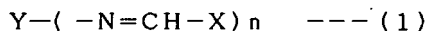
で表わされるジアルジミン53重量部及びイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマー300重量部からなるイソシアネート組成物に、水5重量部、アセトン10重量部及びイソプロピルアシッドホスフェート1重量部からなる水溶液を混合して硬化させる方法。

【効果】本発明の硬化方法によれば、イソシアネート組成物に適量の水を混合する事により急速に硬化し、しかも発泡が無く常に均一な物性の硬化物が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとを含有するイソシアネート組成物に水を混合して硬化させる硬化方法。

【請求項2】加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤が、下記一般式(1)



(式中、Xは炭素数6～15のアリール基を、Yは炭素数2～15で2価もしくは3価の炭化水素基、又は分子量が70～6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を、nは2又は3を示す。)で表わされるポリアルジミンである請求項1記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解してポリアミンを生成する潜在性硬化剤を含有するイソシアネート組成物の硬化方法に関し、特にイソシアネート組成物に水を混合して硬化させる硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリウレタン樹脂はゴム弾性、耐摩耗性、耐久性等の諸特性に優れていることから、塗料、床材、防水材、接着剤、ポッティング材、壁材、シーリング材として、近年特に利用されている。これらのポリウレタン樹脂の製造法は、ポリウレタンプレポリマーの末端NCO基が、施工後、大気中の水分で硬化する一液型と、ポリウレタンプレポリマーを含む主剤とポリオール類を含む硬化剤とを、施工時混合して硬化させる二液型とに大別される。

【0003】二液型は、硬化速度の調節が容易だが、施工時に各成分を計量し、攪拌混合する必要がある。従って計量、攪拌混合操作のミスが原因で硬化物物性の低下や硬化不良が発生することがある。一方、一液型は施工方法は簡単であるが硬化が遅い、発泡する等の欠点がある。この欠点を改良する方法として潜在性硬化剤を含有する組成物が考案されている。これらは硬化物物性の低下や硬化不良が発生することは無いが、施工後に表面より徐々に硬化するため、内部まで完全硬化するまでには長時間を要すると共に、塗布厚にも限界があった。

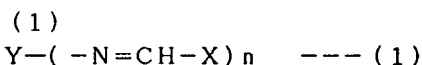
【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような問題点を克服すること、即ち硬化速度が速く、かつ硬化物は発泡が無く、常に均一な物性が得られるイソシアネート組成物の硬化方法が強く望まれていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点について鋭意研究した結果、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとを含有するイソシアネート組成物

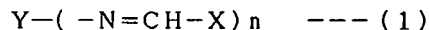
に、施工する直前に適量の水を添加混合することにより、硬化性が向上し、かつ均一な硬化物物性が得られることを特徴とするイソシアネート組成物の硬化方法である。即ち本発明は、(1)加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとを含有するイソシアネート組成物に水を混合して硬化させる方法であり、(2)加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤が、下記一般式



(式中、Xは炭素数6～15のアリール基を、Yは炭素数2～15で2価もしくは3価の炭化水素基、又は分子量が70～6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を、nは2又は3を示す。)で表わされるポリアルジミンであることを含む。

【0006】本発明において、イソシアネート組成物とは加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとを含有するものである。加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤としてはエナミン(英国特許157566)、ポリアルジミン或いはポリケチミン(英国特許1064841、独国特許3133769、特開平2-283710、特開平4-279620)、β-ラクタム(特開平2-168)等が知られている。

【0007】下記一般式(1)



(式中、Xは炭素数6～15のアリール基を、Yは炭素数2～15で2価もしくは3価の炭化水素基、又は分子量が70～6000で2価もしくは3価のポリオキシアルキレン基を、nは2又は3を示す。)で表わされるポリアルジミンの製造に使用されるポリアミンとしては、1)エチレンジアミン、1,3-ジ アミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、4,4'-ジ アミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、2,5-又は2,6-ジアミノメチルビスシクロ[2,2,1]ヘプタン、ジアミノシクロヘキサン、3(4),8(9)-ビス(アミノメチル)-トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン等の脂環族ジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、キシリレンジアミン、フェニレンジアミン、3,5-ジ エチルトルエン-2,4-又は2,6-ジアミン等の芳香族ジアミン、水、エチレングリコール、プロピレングリコール等にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを付加重合して得たポリオキシアルキレングリコール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレンジアミン等のジアミン、2)1,3,5-トリス(アミノメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(アミ

ノメチル)シクロヘキサン等のトリアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン等にプロピレンオキサイド及び/又はエチレンオキサイドを付加重合して得たポリオキシアルキレントリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリオキシアルキレントリアミン等のトリアミン等がある。

【0008】また、上記ポリアミンと反応させるアルデヒドとしては、例えば、ベンズアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、*m*-トルアルデヒド、*p*-トルアルデヒド、4-エチルベンズアルデヒド、4-プロピルベンズアルデヒド、4-ブチルベンズアルデヒド、2,4-ジメチルベンズアルデヒド、2,4,5-トリメチルベンズアルデヒド、*p*-アニスアルデヒド、*p*-エトキシベンズアルデヒド等がある。

【0009】上記一般式(1)で表わされるポリアルジミンは、上記のポリアミンと上記のアルデヒドとをトルエンまたはキシレン等の溶剤を用いて、酸触媒下にて、共沸による脱水反応を行い、水滴分離器内へ、水分の流出が停止するまで反応を続行して得られる。上記のポリアミンと上記のアルデヒドとの割合はアミン1当量に対してアルデヒド1~2当量が適当である。

【0010】イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとは公知のポリイソシアネートと公知のポリオール、公知のポリアミン等一分子中に二個以上の活性水素を持つ公知の化合物とを、公知の方法で遊離イソシアネート基が残存するように反応せしめたものである。即ちポリイソシアネートと活性水素を持つ化合物とを100℃にて数時間反応させて製造する。ポリウレタンプレポリマーのイソシアネート基含有量は0.3~20.0重量%が好ましく特に好ましい範囲は0.5~15.0重量%である。

【0011】公知のポリイソシアネートとは 1)トリレンジイソシアネート(異性体の各種混合物を含む)、ジフェニルメタンジイソシアネート(異性体の各種混合物を含む)、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアナト-シクロヘキサン、2,4,4-トリメチル-1,6-ジイソシアナト-ヘキサン等のジイソシアネート、2)4,4'-4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアナト)チオフォスフェート等のトリイソシアネート、3)前記イソシアネート類のウレタン化変性品、イソシアヌレート化変性品、カルボジイミド化変性品、ビウレット化変性品等や粗製トリレンジイソシアネー

ト、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等の多官能性イソシアネートである。

【0012】一分子中に二個以上の活性水素を持つ公知の化合物とは、ヒドロキシル基を二個以上、又はアミノ基を一個以上、又はメルカプト基を二個以上、又はヒドロキシル基とアミノ基を有する化合物、又はヒドロキシル基とメルカプト基を有する化合物であって、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、しよ糖等の多価アルコール又はアニリン、トリレンジアミン、*p*, *p'*-ジ-アミノ-ジフェニルメタン、等の芳香族アミン、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、等の脂肪族アミン又はアルカノールアミンおよびこれら前記の一分子中に二個以上の活性水素を持つ化合物あるいはこれら化合物の混合物にプロピレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドを付加重合して得たポリエーテルポリオール類、前記ポリエーテルポリオール類のヒドロキシル基をアミノ基に変換して得られるポリエーテルポリアミン類、ポリテトラメチレンエーテルポリオール類、ポリカーボネートポリオール類、ポリカプロラクトンポリオール類、ポリエチレンアジベートのようなポリエステルポリオール類、ポリブタジエンポリオール類、ヒマシ油のような高級脂肪酸のエステル類、ポリエーテルポリオール又はポリエステルポリオールにビニルモノマーをグラフトして得たポリマーポリオール類、一分子中に一個以上の活性水素を持つ公知のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られる化合物、メルカプト基を有するエーテル類である。

【0013】本発明のイソシアネート組成物は潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとからなり、潜在性硬化剤が加水分解して生ずるポリアミンのアミノ基の数とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーに含まれるイソシアネート基の数との比が、0.5から2.0、好ましくは0.7から1.5となる割合に混合して得られる。イソシアネート組成物には、塗料、床材、防水材、接着剤、ポッティング材、壁材、シーリング材等の用途に応じて、粘度、樹脂物性、耐性を調節するために充填剤、チクソ性付与剤、可塑剤、溶剤、接着付与剤、着色剤、安定剤等を混合して使用することができる。

【0014】本発明で用いられる水は通常の水道水等で良く、特別の処理は要しない。イソシアネート組成物と水との混合は一般に用いられているような電動ミキサーで容器の中で攪拌しても、手攪拌でも、スティックミキサーで混合しても、衝突混合型のスプレー装置を利用しても良く、また、これらの方法に限定されるものではない。イソシアネート組成物と水との混合を効率的に行うために適当な溶剤、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフ

ラン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、グリコールカルボネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、グリコールジアセテート等のエステル類、その他アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ピリジン等、と水とを混合して用いても良い。イソシアネート組成物への水の混合量は、潜在性硬化剤が加水分解して生ずるポリアミンのアミノ基の当量数と水のモル数との比が0.1から10、好ましくは0.3から5.0となる割合である。

【0015】イソシアネート組成物の硬化を加速するために潜在性硬化剤の加水分解触媒、例えば、カルボン酸、スルホン酸、磷酸、磷酸エステル等を水に添加して用いても良い。添加量は目標とする硬化速度により異なるが一般にはイソシアネート組成物に対して10PHR以下、好ましくは5PHR以下である。

【0016】本発明において、加水分解によりアミンが生成する潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーとを含有するポリウレタン組成物に、水を混合することにより急速に硬化し、発泡が無く常に均一な物性の硬化物が得られる。

【0017】

【実施例】以下に、本発明の実施例を述べる。実施例中、部は重量部を表す。

【0018】潜在性硬化剤の合成例

合成例1

攪拌機、温度計、滴下ロート、及び水分分離器を装着した反応容器に、テトラメチレンジアミン88部(2.0当量)、蟻酸0.1部及びトルエン500部を装入し窒素気流下で室温にて混合した。約10分後、滴下ロートよりp-トルアルデヒド300部(2.5当量)を約30分間で滴下した。更に昇温し、約90℃で還流が開始し、水分分離器内に水の分離留出が認められた。続いて、還流しながら水分留出が停止するまで約6時間反応を続けた。留去した水は36部であった。次に、外温を150℃に設定した。続いて、真空ポンプで1mmHgまで減圧し、トルエン及び未反応p-トルアルデヒドを留去した。留去後得られた反応物(A-1)は290部であった。また得られた反応物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1640 cm^{-1} に $\text{N}=\text{CH}-$ の特性吸収スペクトルを認めた。ジアルジミンA-1はアミン価381mg KOH/gであり、室温にて黄色液体であった。

合成例2

合成例1に於いて、アミンとして2, 5-異性体約60%と2, 6-異性体約40%の混合物であるジアミノメチルピシクロ[2, 2, 1]ヘプタンを、アルデヒドとしてベンズアルデヒドを使用した以外は合成例1と同様に処理してジアルジミンA-2(アミン価337mg KOH/g)を得た。

合成例3

合成例1に於いて、アミンとしてポリオキシプロピレントリアミン(Texaco Chemical Company製、商標: JEFFAMINE T-403、分子量440)を、アルデヒドとしてp-イソプロピルベンズアルデヒドを使用した以外は合成例1と同様に処理してトリアルジミンA-3(アミン価304mg KOH/g)を得た。

合成例4

10 合成例1に於いて、アミンとして芳香族ポリアミンMDA-150(三井東圧化学株式会社製ポリメリックメチレンジアニリン)を、アルデヒドとしてトリメチルアセトアルデヒドを使用した以外は合成例1と同様に処理してポリアルジミンA-4(アミン価299mg KOH/g)を得た。

合成例5

特開平2-168に従って1, 4-ビス{3, 3-ジメチル-2-オキソ-1-[3-(2-(2-エトキシエトキシ)エトキシカルボニルアミノメチル)ベンジル]アゼチジン-4-イル}ピペラジンを合成し、 β -ラクタムA-5(アミン価133mg KOH/g)を得た。

【0019】イソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーの合成例

合成例6

ジイソシアネートとして2, 4-トリレンジイソシアネート1000部を使用し、ポリオキシプロピレントリオール(分子量1500)3000部と100℃で10時間反応させ、プレポリマーAを得た。末端NCO基は5.6重量%、粘度は19,000cps/25℃であった。

合成例7

ジイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネート2000部を使用し、ポリオキシプロピレントリオール(分子量1500)2500部と100℃で10時間反応させ、プレポリマーBを得た。末端NCO基は12.1重量%、粘度は2,200cps/25℃であった。

【0020】イソシアネート組成物の調製

潜在性硬化剤とイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーを表1に示す組成で混合しイソシアネート組成物を得た。このイソシアネート組成物は空気中の湿気から遮断するため、密閉容器中に保管された。

水溶液の調製

水と溶剤と加水分解触媒とを表1に示す組成で混合し水溶液を得た。

硬化時間の測定

硬化時間は、イソシアネート組成物と水溶液との混合物を5cm×5cm×1cmの金型に1cmの厚さで注型してから硬化物が脱型可能となるまでの時間を30分毎に調べた。

50 【0021】実施例1

7

1リットルのポリ容器にプレポリマーA300部、ジアルジミン(A-1)53部からなるイソシアネート組成物を装入し、続いて水5部、アセトン10部、加水分解触媒イソプロピルアシッドホスヘート(大八化学工業(株)製、商品名:AP-3)1部からなる水溶液を装入した。これらを攪拌機にて混合し、金型に注型した。結果は表1に示す通りで、1時間で硬化物が脱型できた。脱型後、硬化物を切断し内部を観察したところ、均一に硬化しており、発泡も見られなかった。

【0022】実施例2～5

以下、実施例2から実施例5まで表1に示す処方で実施例1に準じて行った。結果は表1に示す通りで、いずれの処方においても硬化が速く、硬化物の内部は均一に硬化しており、発泡も見られなかった。

【0023】比較例1

プレポリマーA300部、ジアルジミン(A-1)53部からなるイソシアネート組成物を金型に注型した。結*

表-1

8

*果は表1に示す通りで、24時間後でも硬化せずイソシアネート組成物の表面のみ硬化しているだけで、内部は全く未硬化であった。

【0024】比較例2

実施例1においてジアルジミンを用いなかった以外は実施例1と同様に処理した。結果は表1に示す通りで、激しく発泡していた。

【0025】比較例3

1リットルのポリ容器にプレポリマーB300部、トリアルジミン(A-3)145部からなるイソシアネート組成物を装入し、続いてアセトン15部、(AP-3)3部からなる溶液を装入した。これらを攪拌機にて混合し、金型に注型したところ、表1に示す通り、24時間後でも硬化せずイソシアネート組成物の表面のみ硬化しているだけで、内部は全く未硬化であった。

【0026】

【表1】

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
<u>イソシアネート組成物</u>								
プレポリマーA	300	300	300			300	300	
プレポリマーB				300	300			300
A-1	53					53		
A-2		60						
A-3				145				145
A-4			68					
A-5					331			
<u>水溶液</u>								
水	5	14	36	15	30	5		
アセトン	10	28	36	15	30	10	15	
AP-3	1	1	2	3		1	3	
硬化時間(Hr)	1	1	0.5	1	1.5	24以上	5	24以上
硬化物の状態	硬化	←	←	←	←	未硬化	硬化	未硬化
発泡	無	←	←	←	←	無	有	無

【0027】

【発明の効果】本発明の硬化方法によれば、イソシアネート組成物に適量の水を混合することにより急速に硬化※

※し、しかも発泡が無く常に均一な物性の硬化物が得られる。

[JP,07-025976,A(1995)]

Japanese (PDF)

File Wrapper Information

FULL CONTENTS CLAIM + DETAILED DESCRIPTION
TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

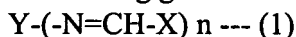
Translated: 23:27:58 JST 08/16/2007

Dictionary: Last updated 07/20/2007 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. Technical term

FULL CONTENTS**[Claim(s)]**

[Claim 1] The hardening method of making the isocyanate composition containing the latent curing agent which amine generates by hydrolysis, and the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group mixing and hardening water.

[Claim 2] The latent curing agent which amine generates by hydrolysis is a following general formula (1).



(-- X show the aryl group of carbon numbers 6-15 among a formula, Y shows a polyoxyalkylene group divalent [with 70-6000] in a divalent or trivalent hydrocarbon group or molecular weight, or trivalent with carbon numbers 2-15, and n shows 2 or 3.) -- the hardening method according to claim 1 which is poly aldimine expressed.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hardening method of making especially an isocyanate composition mixing and hardening water, about the hardening method of the isocyanate composition containing the

[Translation done.]

latent curing agent which hydrolyzes and generates polyamine.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it excels in many characteristics, such as rubber elasticity, abrasion resistance, and endurance, polyurethane resin is used especially in recent years as a coating material, a flooring material, a waterproofing material, adhesives, a potting material, wall material, and a sealing material. The manufacturing method of these polyurethane resin is divided roughly into the 2 liquid type with which the end NCO group of a polyurethane prepolymer is mixed at the time of construction, and stiffens the 1 liquid type hardened with the moisture after construction and in the air, and the base resin containing a polyurethane prepolymer and the curing agent containing polyols.

[0003] Although adjustment of a cure rate is easy for a 2 liquid type, it is necessary to measure each component at the time of construction, and it needs to carry out churning mixing. Therefore, lowering and poor hardening of hardened material physical properties may occur owing to the mistake of measuring and churning mixing operation. On the other hand, a 1 liquid type has the defect [although the construction method is easy, hardening is slow, and] of foaming. The constituent which contains a latent curing agent as a method of improving this defect is devised. Although lowering or poor hardening of hardened material physical properties did not generate these, while requiring the long time by the time it carried out complete cure to the core in order to harden gradually from the surface after construction, there was a limitation also in coating thickness.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is quick to conquer the above troubles, i.e., a cure rate, and a hardened material does not have foaming, and the hardening method of the isocyanate composition that always uniform physical properties were acquired was desired strongly.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reaches this invention, as a result of inquiring wholeheartedly about the above-mentioned trouble. [this invention] namely, by carrying out addition mixing of a proper quantity of water, just before constructing to the isocyanate composition containing the latent curing agent which amine generates by hydrolysis, and the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group It is the hardening method of the isocyanate composition characterized by for hardenability improving and acquiring uniform hardened material physical properties. That is, as for this invention, the latent curing agent which is how to make the isocyanate composition containing the latent curing agent which amine generates by (1) hydrolysis, and the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group mix and harden water, and amine generates by (2) hydrolyses is a following general formula (1).

$Y-(\text{-N=CH-X})_n \text{---} (1)$

(-- X show the aryl group of carbon numbers 6-15 among a formula, Y shows a polyoxyalkylene group divalent [with 70-6000] in a divalent or trivalent hydrocarbon group or molecular weight, or trivalent with carbon

numbers 2-15, and n shows 2 or 3.) -- it includes that it is poly aldimine expressed.

[0006] In this invention, an isocyanate composition contains the latent curing agent which amine generates by hydrolysis, and the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group. As a latent curing agent which amine generates by hydrolysis, enamine (British JP,1575666,B), Poly aldimine or the poly ketimine (British JP,1064841,B, Germany patent 3133769, JP,2-283710,A, JP,4-279620,A), beta-lactam (JP,2-168,A), etc. are known.

[0007] Following general formula (1)

$Y-(N=CH-X)_n$ --- (1)

the inside of a formula, and X -- the aryl group of carbon numbers 6-15 -- Y -- a hydrocarbon group divalent with carbon numbers 2-15, or trivalent -- Or n shows 2 or 3 for a polyoxyalkylene group divalent [with 70-6000] in molecular weight, or trivalent. as polyamine used for manufacture of the poly aldimine expressed 1) Ethylenediamine, 1, 3-diaminopropane, tetramethylenediamine, Hexamethylenediamine, heptamethylene diamine, octamethylene diamine, Aliphatic series diamine [, such as deca methylene diamine], 4, and 4'-diaminohexylmethane, Isophorone diamine, screw aminomethyl cyclohexane, 2, and 5- or 2, 6-diamino methyl bicyclo [2, 2, 1] heptane, Alicycle group diamines, such as diamino cyclohexane and 3 (4)8(9)-bis(aminomethyl)-tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Deccan, Aromatic series diamines, such as diamino diphenylmethane, diamino diphenyl ether, KISHIRI range amine, phenylenediamine, 3, 5-diethyl toluene 2, 4- or 2, and 6-diamine, water, ethylene glycol, Diamines, such as polyoxyalkylene diamine obtained by changing into an amino group the hydroxyl of the polyoxy alkylene glycol which obtained them to it by having carried out addition polymerization of propylene oxide and/or the ethyleneoxide to propylene glycol etc., 2) Triamine, such as 1, 3, 5-tris (aminomethyl) benzene, 1 and 3, and 5-tris (aminomethyl) cyclohexane, There is triamine, such as polyoxyalkylene triamine obtained by changing into an amino group the hydroxyl of the polyoxyalkylene triol which obtained them to them by having carried out addition polymerization of propylene oxide and/or the ethyleneoxide to glycerol, trimethylol propane, etc., etc. [0008] moreover, as the above-mentioned polyamine and aldehyde made to react For example, benzaldehyde, o-TORUARUDEHIDO, m-TORUARUDEHIDO, There are p-TORUARUDEHIDO, 4-ethyl benzaldehyde, 4-propyl benzaldehyde, 4-butyl benzaldehyde, 2, 4-dimethyl benzaldehyde, 2 and 4, 5-bird methyl benzaldehyde, para anisic aldehyde, p-ethoxy benzaldehyde, etc.

[0009] Using solvents, such as toluene or xylene, under an acid catalyst, the poly aldimine expressed with the above-mentioned general formula (1) performs dehydration according the above-mentioned polyamine and the above-mentioned aldehyde to azeotropy, and into a water separator, it is obtained by continuing a reaction until the distillate of moisture stops. 1-2Eq of aldehyde is suitable for the rate of the above-mentioned polyamine and the above-mentioned aldehyde to 1Eq of amine.

[0010] A polyisocyanate with a well-known polyurethane prepolymer which has an isocyanate group, and the well-known compound which has

two or more active hydrogen in monads, such as well-known polyol and well-known polyamine, are made to react so that an isolation isocyanate group may remain by a well-known method. That is, a polyisocyanate and a compound with active hydrogen are made to react at 100 degrees C for several hours, and are manufactured. The range in which 0.3 to 20.0 weight % is desirable especially desirable as for the isocyanate group content of a polyurethane prepolymer is 0.5 to 15.0 weight %.

[0011] Well-known polyisocyanate 1 tolylene diisocyanate (the various mixtures of an isomer are included), Diphenylmethane diisocyanate (the various mixtures of an isomer are included), 3 and 3'-dimethyl 4-4'-biphenylene di-isocyanate, 1 and 4-phenylene diisocyanate, Xylylene diisocyanate, tetramethyl xylylene diisocyanate, Naphthylene diisocyanate, dicyclohexyl methane 4 and 4'-diisocyanate, Isophorone diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, hydrogenation KISHIJI range isocyanate, 1 and 4-cyclohexyl diisocyanate, 1-methyl 2 and 4-JIISOSHIA NATO cyclohexane, Diisocyanate, such as 2, 4, 4-bird methyl 1, and 6-JIISOSHIA NATO hexane, 2) Tri-isocyanate, such as 4, 4' and 4"-triphenylmethane triisocyanate, and tris (4-phenyl isocyanato) thio phosphate, 3) The urethane-ized denaturation article, the isocyanuration denaturation article, the carbodiimide-ized denaturation article, the biuret-ized denaturation article, etc. and crude tolylene diisocyanate of said isocyanates, They are polyfunctional isocyanates, such as polymethylene polyphenyl isocyanate.

[0012] [compound / which has two or more active hydrogen in a monad / well-known] One or more pieces or a sulfhydryl group for two or more pieces or an amino group Two or more pieces, [hydroxyl] Or they are the compound which has hydroxyl and an amino group, or the compound which has hydroxyl and a sulfhydryl group. For example, water, ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, A polyhydric alcohol or aniline, such as trimethylol propane, pentaerythritol, sorbitol, and sucrose, Aromatic amines, such as tolylenediamine, p, and p'-diamino diphenylmethane, Ethylenediamine, ethanolamine, diethanolamine, The polyether polyol which obtained them into it by having carried out addition polymerization of propylene oxide or propylene oxide, and the ethyleneoxide to the mixture of the compound which has two or more active hydrogen in the fatty amine of ** or alkanolamine, and the monad of these above, or these compounds The polyether polyamine obtained by changing the hydroxyl of said polyether polyol into an amino group, polytetramethylene ether polyols, polycarbonate polyols, and poly caprolactone polyols The polyester polyol like polyethylene horse mackerel PETO, and polybutadiene polyols The polymer polyols which obtained it to it by having carried out the graft of the vinyl monomer to the ester species, polyether polyol, or polyester polyol of a higher fatty acid like castor oil They are the compound obtained by carrying out copolymerization of the well-known ethylenic unsaturated monomer which has one or more active hydrogen in a monad, and ether which has a sulfhydryl group.

[0013] The isocyanate composition of this invention consists of a latent curing agent and a polyurethane prepolymer which has an isocyanate group. The number of the amino groups of the polyamine which a latent

curing agent hydrolyzes and produces, and a number of an isocyanate group of ratios which are contained in the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group are preferably obtained from 0.5 by being mixed in 2.0 and proportion used as 0.7 to 1.5. According to the application of a coating material, a flooring material, a waterproofing material, adhesives, a potting material, wall material, a sealing material, etc., in order to adjust viscosity, resin physical properties, and resistance, a bulking agent, a thixotropic grant agent, a plasticizer, a solvent, an adhesion grant agent, a colorant, a stabilizer, etc. can be mixed and used for an isocyanate composition.

[0014] The water used by this invention is good at the usual tap water etc., and special treatment is not required. Mixing with an isocyanate composition and water may be agitated in a container by an electric mixer which is generally used, may also mix hand stirring by a static mixer, may use the spray equipment of a collision hybrid model, and is not limited to these methods. A solvent suitable in order to perform mixing with an isocyanate composition and water efficiently, For example, ketone, such as acetone, methyl ethyl ketone, and cyclohexanone, Ether, such as tetrahydrofuran, 1, 4-dioxane, and ethylene glycol diethylether, You may mix and use ester species, such as methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, glycol cull BONETO, ethylene glycol monoethyl ether acetate, and glycol diacetate, other acetonitrile, dimethylformamide, pyridine, etc. and water. The ratios of the number of equivalent of the amino group of the polyamine which a latent curing agent hydrolyzes the mixed amount of the water to an isocyanate composition, and is produced, and the mol number of water are 0.1 to 10, and the rate preferably set to 0.3 to 5.0.

[0015] In order to accelerate hardening of an isocyanate composition, you may add and use the hydrolysis catalyst of a latent curing agent, for example, carboxylic acid, sulfonic acid, phosphoric acid, phosphoric ester, etc. for water. Although an addition changes with target cure rates, generally it is 5 or less PHR preferably 10 or less PHR to an isocyanate composition.

[0016] In this invention, by mixing water to the polyurethane constituent containing the latent curing agent which amine generates by hydrolysis, and the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group, it hardens to urgency, there is no foaming, and the hardened material of always uniform physical properties is obtained.

[0017]

[Example] Below, the work example of this invention is described. A part expresses a weight part among a work example.

[0018] 88 copies (2.0Eq) of tetramethylenediamine, 0.1 copy of formic acid, and 500 copies of toluene were inserted in the reaction container equipped with example of synthetic example synthesis 1 agitator, the thermometer, dropping funnel, and moisture separator of the latent curing agent, and it mixed at the room temperature under the nitrogen air current. 300 copies (2.5Eq) of p-TORUARUDEHIDO was dropped in about 30 minutes from the dropping funnel about 10 minutes afterward.

Furthermore, temperature up was carried out, flowing back began at about

90 degrees C, and the separation distillate of water was accepted in the moisture separator. Then, the reaction was continued for about 6 hours until the moisture distillate stopped flowing back. The number of the distilled-off water was 36. Next, the outside temperature was set as 150 degrees C. Then, it decompressed to 1mmHg with the vacuum pump, and toluene and unreacted p-TORUARUDEHIDO were distilled off. The number of the reactants (A-1) obtained after distilling off was 290.

Moreover, as a result of measuring the infrared absorption spectrum of the obtained reactant, the characteristic absorption spectrum of -N=CH- was accepted in 1640cm⁻¹. Dialdimine A-1 was amine value 381 mgKOH/g, and was a yellow liquid at the room temperature.

It is diamino methyl bicyclo [2, 2, 1] heptane which is the mixture of about 60% of 2 and 5-isomer, and about 40% of 2 and 6-isomer as amine in the example 1 of synthetic example 2 synthesis as aldehyde. except for having used benzaldehyde -- the synthetic example 1 -- said -- it processed like and dialdimine A-2 (amine value 337 mgKOH/g) was obtained.

In the example 1 of synthetic example 3 synthesis, it is as amine considering polyoxypropylene triamine (the product made from Texaco Chemical Company, trademark:JEFFAMINE T-403, molecular weight 440) as aldehyde. except for having used p-isopropyl benzaldehyde -- the synthetic example 1 -- said -- it processed like and bird aldimine A-3 (amine value 304 mgKOH/g) was obtained.

In the example 1 of synthetic example 4 synthesis, it is as amine considering aromatic series polyamine MDA-150 (polymeric methylenedianiline by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) as aldehyde. except for having used bird methyl acetaldehyde -- the synthetic example 1 -- said -- it processed like and poly aldimine A-4 (amine value 299 mgKOH/g) was obtained.

following synthetic example 5 JP,2-168,A -- 1 and 4-bis{3 and 3-dimethyl 2-oxo-1-[3-(2-(2-ethoxy ethoxy) ethoxycarbonyl aminomethyl) benzyl] azetidine 4-IRU} piperazine It compounded and beta-lactam A-5 (amine value 133 mgKOH/g) was obtained.

[0019] Used 1000 copies of 2 and 4-tolylene diisocyanate as example of synthetic example synthesis 6 diisocyanate of the polyurethane prepolymer which has an isocyanate group, it was made to react for 10 hours at 3000 copies of polyoxypropylene triol (molecular weight 1500), and 100 degrees C, and Prepolymer A was obtained. The end NCO group was 5.6 weight %, and viscosity was 19,000 c.p.s.s / 25 degrees C.

Used 2000 copies of isophorone diisocyanate as synthetic example 7 diisocyanate, it was made to react for 10 hours at 2500 copies of polyoxypropylene triol (molecular weight 1500), and 100 degrees C, and Prepolymer B was obtained. The end NCO group was 12.1 weight %, and viscosity was 2,200 c.p.s.s / 25 degrees C.

[0020] The polyurethane prepolymer which has the preparation latent curing agents and isocyanate group of an isocyanate composition was mixed by the presentation shown in Table 1, and the isocyanate composition was obtained. Since this isocyanate composition intercepted from the moisture in the air, it was kept in the well-closed container.

The preparation water, solvent, and hydrolysis catalyst of the aqueous

solution were mixed by the presentation shown in Table 1, and the aqueous solution was obtained.

The measurement hardening time of hardening time investigated time after carrying out casting of the mixture of an isocyanate composition and an aqueous solution to a 5cmx5cmx1cm metal pattern by thickness of 1cm until unmolding of a hardened material is attained every 30 minutes.

[0021] The isocyanate composition which becomes the plastic container of 11l. of work examples from prepolymer A300 copy and 53 copies of dialdimine (A-1) The aqueous solution which inserts in, and consists of five copies of water, ten copies of acetone, and one copy of hydrolysis catalyst isopropyl acid phosphate (the product made from Daihachi Chemical industry, trade name:AP-3) continuously was inserted in. These were mixed with the agitator and casting was carried out to the metal pattern. A result is as being shown in Table 1, and has unmolded the hardened material in 1 hour. After unmolding, when the hardened material was cut and the core was observed, it had hardened uniformly and foaming was not seen, either.

[0022] According to the work example 1, it carried out by the formula shown in Table 1 from two to five or less work example, and the work example 2 to the work example 5. The result was as being shown in Table 1, and was quick also in the formula [which], the core of a hardened material was hardened uniformly, and foaming was not seen, either. [of hardening]

[0023] Casting of the isocyanate composition which consists of comparative example 1 prepolymer A300 copy and 53 copies of dialdimine (A-1) was carried out to the metal pattern. A result is as being shown in Table 1, it did not harden in 24 hours, but only the surface of an isocyanate composition is only hardened, and the core had not been hardened at all.

[0024] except for not having used dialdimine in comparative example 2 work example 1 -- a work example 1 -- said -- it processed like. A result is as being shown in Table 1, and it was foaming to it violently.

[0025] The isocyanate composition which consists of prepolymer B300 copy and 145 copies of bird aldimine (A-3) was inserted in the plastic container of 31l. of comparative examples, and 15 copies of acetone and the solution which consists of three (AP-3) copies were inserted in continuously. The core had not been hardened at all only by not having hardened in 24 hours but having hardened only the surface of an isocyanate composition as it was shown in Table 1, when these were mixed with the agitator and casting was carried out to the metal pattern.

[0026]

[Table 1]

表-1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
<u>イソシアネート</u> <u>組成物</u>								
プレポリマーA	300	300	300			300	300	
プレポリマーB				300	300			300
A-1	53					53		
A-2		60						
A-3				145				145
A-4			68					
A-5					331			
<u>水溶液</u>								
水	5	14	36	15	30	5		
アセトン	10	28	36	15	30	10	15	
AP-3	1	1	2	3		1	3	
硬化時間 (Hr)	1	1	0.5	1	1.5	24以上	5	24以上
硬化物の状態	硬化	←	←	←	←	未硬化	硬化	未硬化
発泡	無	←	←	←	←	無	有	無

[0027]

[Effect of the Invention] According to the hardening method of this invention, by mixing a proper quantity of water to an isocyanate composition, it hardens to urgency, moreover there is no foaming, and the hardened material of always uniform physical properties is obtained.

[Translation done.]

Report Mistranslation

Japanese (whole document in PDF)

PAT-NO: JP407025976A
DOCUMENT- JP 07025976 A
IDENTIFIER:
TITLE: METHOD FOR CURING ISOCYANATE COMPOSITION CONTAINING
LATENT CURING AGENT

PUBN-DATE: January 27, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AOKI, MASA AKI	
KAMIYAMA, MASAYUKI	
OSADA, TOMOHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC N/A	

APPL-NO: JP05170432
APPL-DATE: July 9, 1993

INT-CL (IPC): C08G018/65 , C08G018/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a cured product, rapidly curable and having uniform physical properties without foaming by mixing water with a composition containing a specific latent curing agent and an isocyanate group-containing polyurethane prepolymer.

CONSTITUTION : Water is mixed with an isocyanate composition containing (A) a latent curing agent capable of producing an amine by the hydrolysis [preferably a polyaldimine] expressed by the formula Y-(-N=CH-X)_n (X is 6-15C aryl; Y is 2-15C bi- or trivalent hydrocarbon or bi- or trivalent polyoxyalkylene having 70-6000 molecular weight; n is 2 or 3), e.g. an enamine or a polyketimine] and (B) a polyurethane prepolymer having isocyanate group to cure the

isocyanate composition. Furthermore, the water is mixed so as to provide 0.1-10, preferably 0.3-5.0 ratio of the number of amino group equiv. of the polyamine produced in hydrolyzing the component (A) to the number of mol of the water.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO